

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-148615
 (43)Date of publication of application : 15.06.1993

(51)Int.CI. C23C 10/28
 B22F 3/24
 C21D 1/38
 C23C 12/02
 C23C 26/00
 C25D 5/50

(21)Application number : 03-329499 (71)Applicant : RES DEV CORP OF JAPAN
 (22)Date of filing : 18.11.1991 (72)Inventor : SAITO NAGAO
 MORI NAOTAKE

(54) TREATMENT FOR SURFACE OF METALLIC MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To inexpensively form a rigid coated layer with a sufficient thickness free from defects such as dimensional changes, deterioration in the hardness (strength) of a base metal and film peeling caused by holding the temp. of the whole body of the metallic materials of a base metal to a high one.

CONSTITUTION: The surface of a base metal constituted of metallic materials is coated with metallic or nonmetallic materials. After that, the deposits are remelted for each minute area by pulse electric discharge machining in liq., gas or vacuum, by which the base metal and the coated materials, are diffused and mixed to form a dense coated layer on the surface of the base metal. As the coating materials, metals, alloys, nonmetallic elements, ceramics, carbides, nitrides, borides or the like are used. As the coating means for the coating materials, a thermal spraying method, an electrodepositing method, a low temp. depositing method, a discharge precipitating method using an electrode easy to consume or the like are used. As for the pulse electric discharge machining, it is executed preferably by using an electrode hard to consume as a minus electrode. The material called as a functionally gradient material in which the coating of the coating materials and pulse electric discharge machining are executed per layer and the coated layer is provided with gradient properties can also be manufactured.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.10.1998
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number] 3093846
 [Date of registration] 28.07.2000
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(45)発行日 平成12年10月3日(2000.10.3)

(24)登録日 平成12年7月28日(2000.7.28)

(51)Int.CI. 識別記号

C23C 10/28
 B22F 3/24 102
 C21D 1/38
 C23C 12/02
 26/00

F I
 C23C 10/28
 B22F 3/24 102 Z
 C21D 1/38 Z
 C23C 12/02
 26/00 E

請求項の数3 (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-329499

(22)出願日 平成3年11月18日(1991.11.18)

(65)公開番号 特開平5-148615

(43)公開日 平成5年6月15日(1993.6.15)

審査請求日 平成10年10月7日(1998.10.7)

(73)特許権者 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

齋藤長男

愛知県春日井市岩成台9丁目12番地の12

毛利尚武

愛知県名古屋市天白区八事石坂661八事
住宅

(74)代理人 100092392

弁理士 小倉亘

審査官 木村孔一

(56)参考文献 特開 平1-96387 (JP, A)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】金属材料の表面処理方法

1

【57】【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属基体の表面に金属又は非金属材料の被覆層を形成した後、液体雰囲気、気体雰囲気又は真空雰囲気でパルス放電加工することにより前記被覆層を微小領域ごとに再溶融させて前記金属基体と相互拡散反応させ、前記被覆層を前記金属基体の表面に密着した緻密な被覆層に改質することを特徴とする金属材料の表面処理方法。

【請求項2】 消耗しにくい電極をマイナス極として使用し、該電極と金属基体の表面との間にパルス放電を発生させる請求項1記載の表面処理方法。

【請求項3】 被覆層の形成及びパルス放電加工を1層ごとに行い、被覆層に傾斜性をもたせる請求項1記載の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

2

【0001】本発明は、寸法変化や熱履歴の問題がなく、金属材料の表面に形成された被覆層を耐熱性、耐食性、耐摩耗性、硬度等に優れた緻密被覆層に改質する金属材料の表面処理方法に関する。

【0002】

【従来技術及び問題点】金属材料の耐摩耗性や耐食性を改善するため、CVD(化学蒸着)、PVD(真空蒸着)、電着、窒化、電気化学的めっき、無電解めっき等で所定皮膜が形成されている。しかし、CVD、PVDは、何れも母材を361℃以上、1100℃程度まで昇温してコーティングするため母材に寸法変化や硬度低下が生じやすく、硬化層も数μmと薄い。窒化処理でも、鋼材を500℃程度まで加熱する必要がある。電着による表面処理では、被覆層材料を母材表面に単に堆積又は析出するだけであり、被覆層材料と母材との間に拡散反

応が生じていないため被覆層の密着性が劣る。電解液から母材に取り込まれる水素に起因して母材が脆化しやすいことも欠点である。低い密着性や母材の水素脆化は、電気化学的めっきや無電解めっきでも同様である。

【0003】溶射法で形成した被覆層は、多孔質であり、母材表面から剥離し易い。溶射被覆層を緻密化するためにレーザビーム照射による再溶融が考えられるが、入熱がスポットの位置により不均一となり、レーザビーム進行の境界に条痕が発生するため美麗な表面が得られない。しかも、レーザビーム照射は、図1に示す三次元の加工形状には構造上から適用困難である。何れの方法による場合でも、被覆層と母材との間に拡散が殆ど生じない。そのため、拡散しにくいファインセラミックス等の材料を充分な厚さ（具体的には、数10 μm ～100 μm ）でコーティングすることは困難である。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、金属基体の表面に予め形成された被覆層をパルス放電加工することにより、母材全体を高温に保つことにより生ずる寸法変化、硬度（強度）低下、皮膜剥離等の欠点を発生させることなく、優れた緻密性及び密着性に改質された被覆層をもつ金属材料を提供することを目的とする。

【0005】本発明の表面処理方法は、その目的を達成するため、金属基体の表面に金属又は非金属材料の被覆層を形成した後、液体雰囲気、気体雰囲気又は真空雰囲気でパルス放電加工することにより前記被覆層を微小領域ごとに再溶融させて前記金属基体と相互拡散反応させ、前記被覆層を前記金属基体の表面に密着した緻密な被覆層に改質することを特徴とする。

【0006】パルス放電加工では、好ましくは消耗しにくい電極をマイナス極として使用し、該電極と金属基体の表面との間にパルス放電を発生させる。被覆層の形成及びパルス放電加工を1層ごとに行うとき、厚み方向に関し物性を傾斜させた被覆層を形成することができる。被覆層材料としては、金属又は合金、非金属元素、セラミックス、炭化物、窒化物、硼化物、或いはこれらの混合物又は複合体が使用される。被覆層材料は、溶射法、電着法、低温蒸着法、消耗性電極を用いた放電析出法等、適宜の方法によって金属基体の表面に堆積されて被覆層となる。

【0007】

【作用】本発明者等は、母材全体を高温に曝すことなく緻密性、密着性に優れた被覆層を形成する方法について鋭意研究を重ねた。その結果、高温加熱を必要としない方法で金属基体の表面に被覆層を予め形成しておき、該被覆層を微視的に、換言すると微小領域で再溶融させて金属基体に拡散、混合させることができると、金属基体に変形や硬度低下が生じることなく被覆層が緻密且つ強固に改質されるとの知見を得た。そこで、微視的に被覆

10

20

30

40

50

層を再溶融し得る手段について更に研究を重ねたところ、パルス放電加工が適していることを見い出した。放電加工は放電現象を利用して形状を除去加工する加工法として一般に良く知られている加工法であるが、本発明では、放電エネルギーで被覆層材料を微視的に再溶融するという全く新規な利用形態にパルス放電加工を使用している。

【0008】

【実施の形態】金属基体の表面には、金属基体が高温に昇温しない溶射、電着、蒸着、放電析出法等で被覆層が予め形成される。被覆層の形成に統いてパルス放電加工が施されることを考慮すると、特に本発明を制約するものではないが放電析出法が好ましい。放電析出法とは、本発明者等が先に提案した表面処理法であり（「1991年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集」（1991年3月26日）第463頁）、導電性の被覆層材料を圧粉体として成形し、放電加工用電極として用いて加工することにより、相手側金属に被覆層材料を析出させる。何れの方法で形成される被覆層も、金属基体との間で相互拡散反応がないため、金属基体に対する密着性に乏しく、金属基体の表面に単に堆積している程度である。

【0009】被覆層材料には、金属基体に付与しようとする表面特性を考慮し、金属又は合金、非金属元素、セラミックス、炭化物、窒化物、硼化物等、種々の金属材料や非金属材料から選択される。具体的には、WC、TiC、TaC、ZrC、SiC等の炭化物、TiB₂、ZrB₂等の硼化物、TiN、ZrN等の窒化物等（ファインセラミックス）を単体で若しくは焼結助剤をえた状態で使用できる。また、W、Mo等の金属材料やAl、Ti、Ni、Cr、Co等の耐食性材料、ダイヤモンド、Al₂O₃、Si₃N₄の如く導電性はなくとも、鉄粉、コバルト粉、ニッケル粉、クロム粉、銅粉等の導電性材料と混合して使用することもできる。

【0010】次いで、金属基体の表面に形成された被覆層をパルス放電加工する。パルス放電加工では、被覆層が形成された金属気体を液体雰囲気、気体雰囲気又は真空雰囲気に配置し、被覆層（一方の電極）と他方の電極との間で放電を発生させる。投入エネルギーが被覆層のごく限られた部分（放電点）に集中するため、金属基体の平均温度はほとんど上昇せず、放電点に当たる被覆層の微視的領域が再溶融し、パルス放電時に発生した高圧が加わるため、金属基体と被覆層材料との間で相互拡散反応が進行する。したがって、パルス放電加工を微視的に又は微小領域ごとに繰り返すことにより、被覆層が緻密且つ高密着性に改質される。

【0011】パルス放電加工に際し、消耗しにくい電極又は被覆層材料に近い組成の電極を使用することが好ましい。たとえば、金属基体の表面にWCを主体とする被覆層を形成したものでは、WC-C_o焼結材（例、バイ

トのチップ材料)を電極に用いる。放電は、1秒間に数百回から数万回程度で発生させる。加工面は小さい微視的な放電痕の累積した表面である。放電痕電流密度は数万A/cm²と高く、高温高圧状態が数10μs～1000μs程度の短時間で生ずる。そのため、放電点では、表面温度が被覆層材料の沸点程度に瞬時に到達し、圧力が数1000kgf/cm²になる。放電点の被覆層材料は、溶解して飛散するものも若干あるが、大部分が再溶融して母材に拡散する。被覆層材料の再溶融・拡散が短時間で完了するため、放電点が直ちに冷却され、母材の平均温度は上昇しない。

【0012】パルス放電加工には、好ましくは電源電圧: 60～100V, パルス放電電流値 (I_p) : 1～100A, パルス幅 (τ_p) : 5～2000μs, 休止時間 (τ_r) : 5～2000μsの放電条件が採用される。一般的に、パルス放電電流値 I_p が小さい (たとえば I_p = 3A 等) とき $\tau_p = 16\mu s$, I_p が大きい (I_p = 50A 等) とき $\tau_p = 2000\tau_s$ のように、パルス放電電流値 I_p の大小に応じてパルス幅 τ_p の長短を設定する。

【0013】被覆層がパルス放電加工で緻密で密着性に優れた被覆層に改質されるため、低廉な炭素鋼等の金属材料の表面に、耐熱性、耐食性、耐摩耗性、硬度等、所望の特性が付与される。鋼材の中に拡散しにくいファインセラミックス等の材料であっても、高圧下状態で再溶融・相互拡散反応が進行するため優れた緻密性及び密着性が発現される。鉄鋼材料に固溶し易い Al, Ti, Ni, Cr, Co 等の材料でも、パルス放電加工によって被覆層が一層強固になる。めっき速度をあげるために大

電流密度の電着又は電気めっき法で形成した被覆層は粗く密着性も低いが、このような被覆層もパルス放電加工すると、密着力が高い緻密な被覆層に改質される。ダイヤモンド, Al, O, Si, N 等の非導電性硬質材料に鉄粉、コバルト粉、クロム粉、銅粉等の導電性金属を混入した被覆層をパルス放電加工すると、再溶融した導電性金属が硬質材料粒子間に充填され、金属基体の表面に非導電性硬質材料が強固に固着される。

【0014】本発明によるとき、被覆層の物性に厚み方向の傾斜性をつけた傾斜性材料も製造できる。傾斜性材料とは、たとえば、母材の金属基体側から次第にファインセラミックスの含有割合が多くなり、材料表面ではファインセラミックスの含有割合を著しく高めたような材料である。このような傾斜性材料は、単に金属材料とファインセラミックスとを接合若しくは被覆した材料に比較して、温度上昇による熱膨張が発生しても応力が緩和される。そのため、膨張係数の著しい差異に起因した接合面の剪断応力の発生や曲げ応力の発生が少なく、高温雰囲気で使用している際に破断等が生じにくい。

【0015】

【実施例1】Al粉末を圧縮して一方の電極として用い、図1に示す要領で、放電析出により金属基体 (S50C, 調質材) の表面に耐酸化性に優れた Fe-Al合金の被覆層を形成した。Al圧粉体を使用したのは、Alが粉状であるため見掛けの熱伝導率が1/2～1/3に下がり、電極材料の強度も弱くなり、放電によって母材金属に堆積し易いからである。このときの放電加工条件を表1に示す。

【0016】

表1: Al圧粉体を用いた放電析出加工

電極	Al圧粉体、成形圧力: 4トン、その他: 表3参照
被加工材	S50C (調質材)
加工液	ダイヤモンド EDF
電極特性	(一)
加工条件	I _p : 10A, τ_p : 256μs, τ_r : 256μs
加工時間	5分

【0017】得られた被覆層のEPMAによる分析結果を図2に、X線回析による分析結果を図3に示す。電極材料のAlが傾斜性を持ちながら(表面に多く内部に少ない) 厚さ30μmで金属基体の表面に堆積していることが図2に示され、極めて強いAlFe, C, のピークが図3にみられる。このように、Alの場合、放電析出により充分な表面処理が可能である場合がある。しか

し、WC, TiC, TaC, ZrC, SiC, TiB, ZrB, TiN, ZrN等のファインセラミックスや、W, Mo等の高融点材料は、放電析出だけでは母材の内部まで充分に拡散させることが困難である場合が多い。そこで、本実施例では、そのうちのWCを放電析出させ、これにパルス放電加工処理を適用した場合について示す。

【0018】まず、WC粉（平均粒径3μm）をFe粉末（平均粒径9・8μm）と1:1の割合で混合し、圧縮圧力4トン/cm²で圧縮成形することにより圧粉体とした。圧粉体を銅製丸棒に導電性接着剤で接着し電極とした。次いで、炭素鋼（S55C生材）を母材とし、加工条件（I_p, τ_p, τ_r）を変化させて、図1に示す要領にて放電加工実験した。その結果、D. F.（デューティーファクター）が比較的大きい加工条件では、放電によるアークが集中し電極が破壊されたが、D. F.が1.5%以下の条件ではWC電極が崩れることなく安定して消耗し母材表面に付着した。そのときの加工条件

10

は、I_p=20A, τ_p=16μs, τ_r=1024μsであった。

【0019】加工後の試料表面にX線回折を行った結果、図4に示すように、WCのピークが現れた。加工時間によるWCの付着量（母材表面からの高さ）を焦点深度法で測定したところ、表2に示すように、加工の長時間化に応じて母材表面のWCの付着量が増加した。母材表面に付着したWCは、ドライバー等で擦ると剥離する程度に付着力が弱かった。

【0020】

表2：放電加工時間が被覆層の付着量に及ぼす影響

		加工時間（分）			
		20	30	50	90
加工高さ (μm)	中心部	6.6	11.1	19.6	51.9
	縁部	5.5	27.1	80.7	65.4

【0021】次いで、金属基体の表面に形成された被覆層を、次のようにパルス放電加工した。まず、WC-CO焼結体を導電性接着剤にて銅製丸棒に接着し、仕上げ電極を用意した。この仕上げ電極を用いて、金属基体の表面に設けられたWC、Feの被覆層の上からパルス放電加工した。加工条件は、金属基体が加工されすぎないように電極極性をマイナスとし、図5に示す回路構成によりI_p、τ_p、τ_rを変化させた。パルス電流の波形 30

を図6に示す。加工後、表面をX線回折した結果を図7に、解析結果を表3に示す。表3にみられるように、パルス幅（τ_p）が短く、電流値（I_p）が高く、加工時間が長いと被覆層が消失した。他方、τ_pがやや長く、電流値（I_p）がやや低い条件では、被覆層材料（WC - Fe）の飛散が抑制されパルス放電加工後の被覆層にWCが検出された。

【0022】

表3：パルス放電加工条件が加工後の被覆層に及ぼす影響

		パルス放電電流 I _p		
		20	10	3
パルス幅τ _p / 休止時間τ _r	16/1024	×	○	○
	64/256	○	○	○
	1024/1024	○	○	○

× : WC を検出せず

○ : WC を検出

【0023】放電析出させたままの被覆層は、図8の断面顕微鏡写真にみられるようにWCが単に金属基体Feの表面に堆積している程度である。しかし、この被覆層をパルス放電加工した後では、断面顕微鏡写真（図9）及び断面SEM写真（図10）にみられるように金属基体にWCが拡散しており、これに伴って密着性が飛躍的 50

に向上した。パルス放電加工で改質された被覆層の厚み方向硬さ分布を、表面からの距離とピッカース硬さ（H_c）との関係として図11に示す。通常のWC-CO合金の硬度はHV800～1400程度であるが、改質された被覆層はそれと同程度の硬さ（HV1000～1400）を示した。硬さは被覆層の厚みに応じて増加して

おり、約 $60\mu\text{m}$ 以上の厚い被覆層では $\text{Hv} 1000$ 以上の硬質層になっていた。なお、S55Cの焼入れ硬度は $\text{Hv} 800$ 強である。

【0024】

【実施例2】特殊工具鋼を金属基体に使用し、ファインセラミックスとして TiB_2 、助剤として Fe 粉を混合した粉体電極を使用した。図12に示すように、粉体電極による放電析出で被覆層を金属基体の表面に形成した後、パルス放電加工で被覆層を改質した。被覆層の形成及びパルス放電加工は、1層毎に繰り返す方法と、複数の被覆層を全て形成した後でパルス電加工する方法の2通りで行った。改質後の被覆層断面を観察すると、表面から徐々に TiB_2 の濃度が減少する傾斜性が付けられた被覆層であることが判った。 TiB_2 の厚み方向濃度分布に応じて、被覆層表層のビッカース硬さが $\text{Hv} = 2000 \sim 2500$ 、基体近傍のビッカース硬さが $\text{Hv} = 550 \sim 600$ であった。被覆層の形成及びパルス放電加工を1層ごとに繰り返すとき、手間がかかるものの改質された被覆層は強靭で金属基体に強固に付着していた。

【0025】

【実施例3】特殊工具鋼を金属基体とし、硬質材料としてダイヤモンド粉末及びコバルト粉末を混合した粉体電極を使用した。図13に示すように、粉体電極を用いた放電析出で被覆層を形成した後、パルス放電加工で被覆層を改質した。本実施例でも、被覆層の形成及びパルス放電加工を1層毎に繰り返す方法と、複数の被覆層を全て形成した後でパルス電加工する方法の2通りを採用した。改質後の被覆層断面を観察すると、表面から徐々にダイヤモンドの含有量が減少する傾斜性が付けられた被覆層であることが判った。ダイヤモンド含有量分布に応じ、被覆層表層のビッカース硬さは $\text{Hv} = 3500 \sim 4000$ 、基体近傍のビッカース硬さは $\text{Hv} = 550 \sim 600$ であった。

【0026】

【実施例4】図1に示すような加工を行って、型の内面にファインセラミックス若しくは $\text{WC}-\text{Co}$ 等で緻密な被覆層を形成した。まず、図1に示すように電極に銅又はグラファイト等の通常低消耗放電加工に用いられる材料を使用し、型内面を三次元加工した。次いで、コバルト粉を20%程度混合した TiB_2 粉末を型内面に溶射し、厚み $100\mu\text{m}$ 程度の被覆層を形成した。溶射したままの被覆層は、図14に示すようにやや不規則に型内面に堆積していた。被覆層を形成した後、図1の電極（先に使用したものでも、形状寸法を修正したもの、あるいは多少小さ目でも良い）を再度用いてパルス放電加工した。加工条件は、 $I_p = 3\text{A}$ 、 $\tau_p = 64\mu\text{s}$ 、 $\tau_r = 256\mu\text{s}$ 、放電電圧 $= 100\text{V}$ 前後に設定した。

【0027】パルス放電加工後の型内面を観察すると、図15に示すように高い形状精度で被覆層が設けられた

キャビティになっており、高温注湯を伴うダイカスト金型に適していた。多少小さ目の電極を使用してパルス放電加工する場合、放電加工でよく知られている振動加工（電極を水平方向に偏心運動させ、電極寸法よりも偏心寸法だけ大きく加工する方法で、これにより側面及び底面の仕上げ面粗さが向上する）を採用することが可能である。

【0028】本実施例では、通常の加工法では加工困難なキャビティの形状を放電加工しておき、型内面にファインセラミックス等の材料を溶射等により堆積させ、その上をパルス放電加工によって再溶融させている。この点、他のレーザーや高周波加熱等によって型内面に設けた被覆層を溶融させることは不可能若しくは困難であり、本発明の極めて大きな利点である。以上の実施例では、被覆層の形成手段として放電析出や溶射法を利用した場合を説明したが、電着法、低温蒸着法等の他の手段、或いは各種手段を組み合わせて被覆層を形成できることは勿論である。

【0029】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によれば、母材の寸法変化、硬度（強度）低下、皮膜剥離等を発生させることなく、充分な厚みで耐食性、耐熱性等、所望の表面特性を有する緻密で強固な被覆層を容易に形成できる。パルス放電加工による被覆層の改質は、高温用ターピンブレードの高温ガス又は蒸気射突部、高温溶融金属等を鋳込むダイキャビティ一部、溶湯鋳造金型のショットブラストノズル部分やその他の部分（たとえば射出成形機管部分等）、鋼製金型の切刃部分のみにファインセラミックスをコーティングする等、広範な分野に利用できる。また、金属基体から表層にかけて組成や物性が徐々に変化する傾斜性のある被覆層が形成された機能材料も安価に製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】圧粉体電極による放電析出の要領を説明する図

【図2】実施例1の放電析出で形成されたA1被覆層のEPMA分析結果を示すグラフ

【図3】実施例1の放電析出で形成されたA1被覆層のX線回折分析結果を示すグラフ

【図4】実施例1の放電析出で形成されたWC-Fe被覆層のX線回折結果を示すグラフ

【図5】パルス放電加工の回路構成を説明する図

【図6】パルス放電加工のパルス波形を示すグラフ

【図7】WC-Fe被覆層をパルス放電加工で改質した後のX線回折結果を示すグラフ

【図8】実施例1の放電析出で金属基体の表面に形成された被覆層の断面顕微鏡写真

【図9】実施例1の放電析出で形成されたWC-Fe被覆層をパルス放電加工で改質した後の断面顕微鏡写真

【図10】実施例1の放電析出で形成されたWC-F

e 被覆層をパルス放電加工で改質した後の断面SEM写真

【図11】 実施例1の放電析出で形成されたWC・F
e 被覆層をパルス放電加工で改質した後の厚み方向硬さ分布を示すグラフ

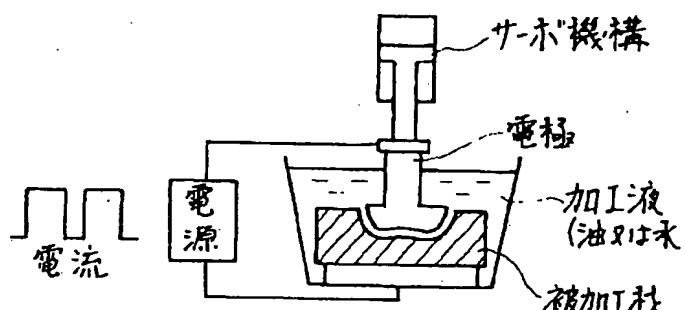
【図12】 実施例2における被覆層材料の積層要領を説明する図

【図13】 実施例3の被覆層材料の積層要領を説明する図

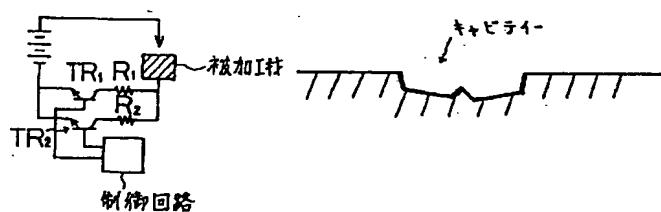
【図14】 実施例4の放電加工及び溶射により得られるキャビティ形状を示す図

【図15】 実施例4のパルス放電加工後のキャビティ形状を示す図

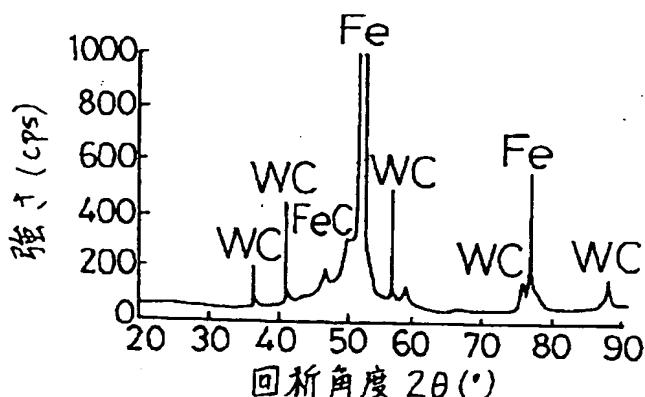
【図1】



【図5】



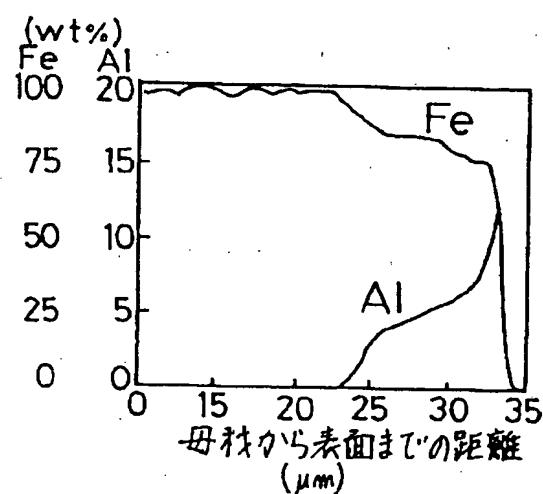
【図4】



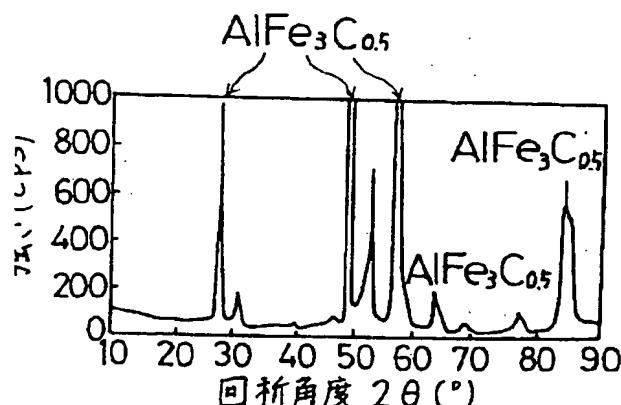
【図14】



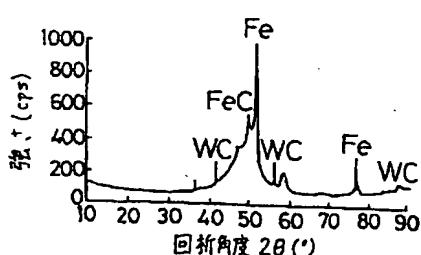
【図2】



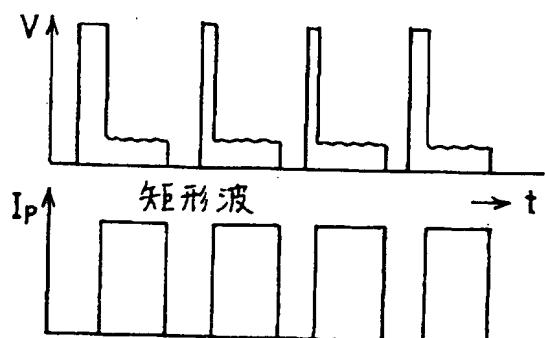
【図3】



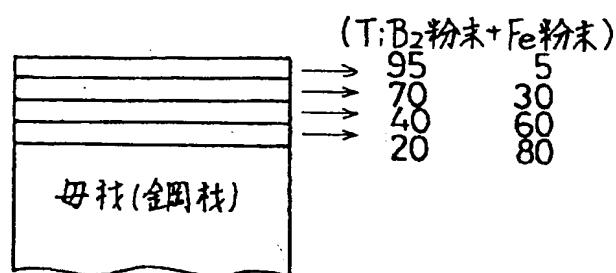
【図7】



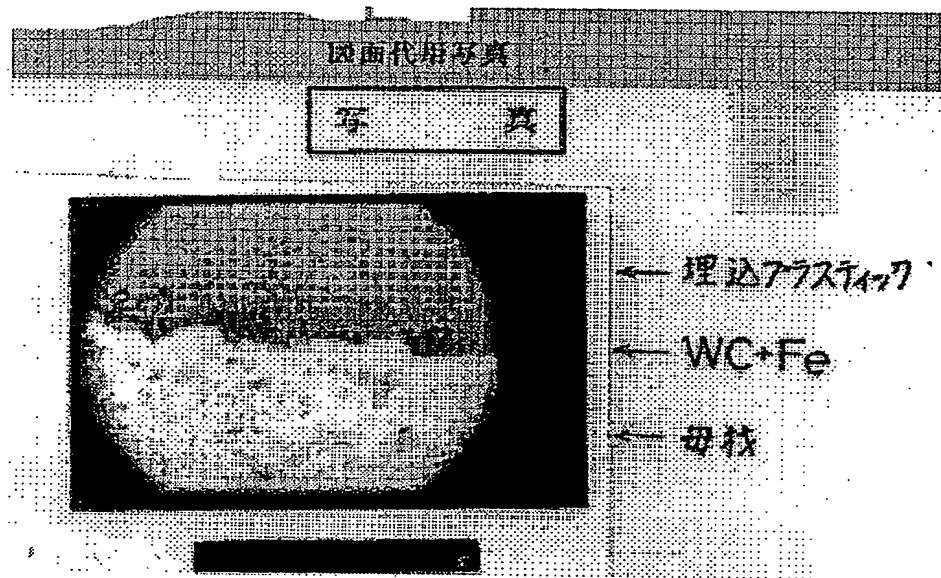
【図6】



【図12】



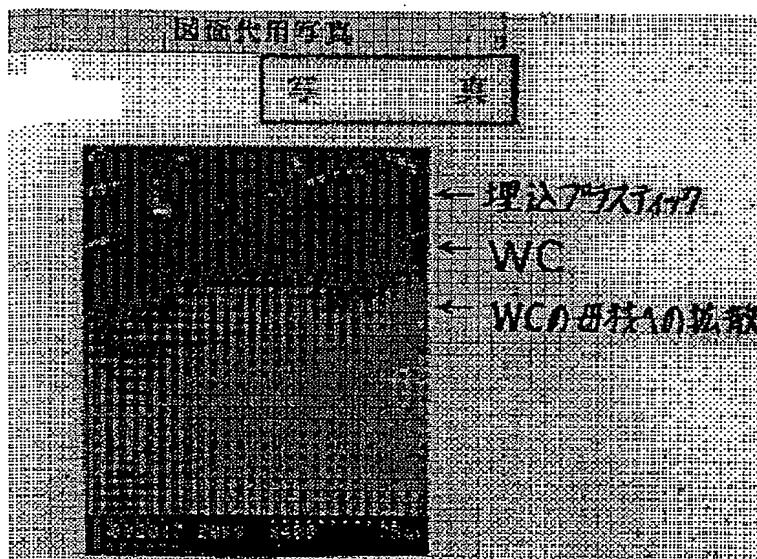
【図8】



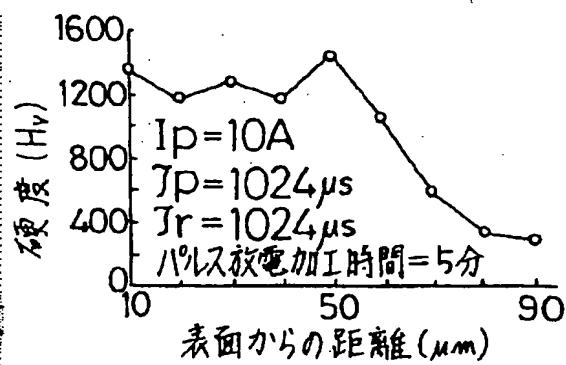
【図9】



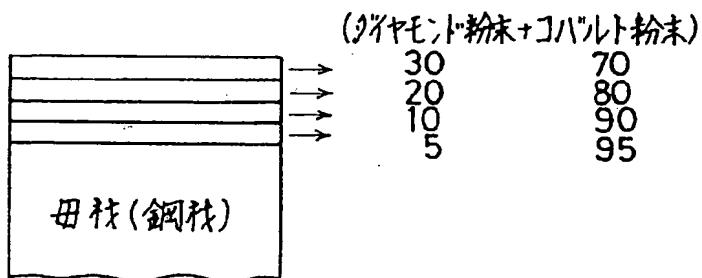
【図10】



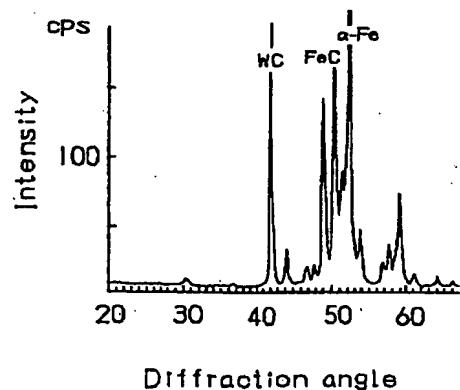
【図11】



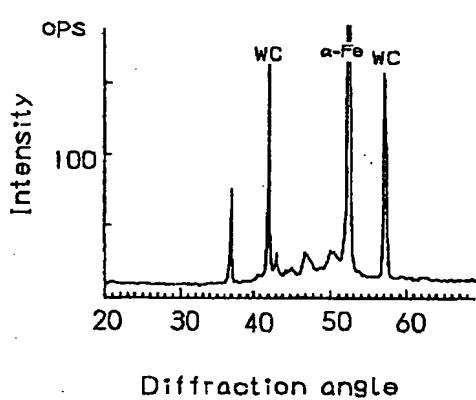
【図13】



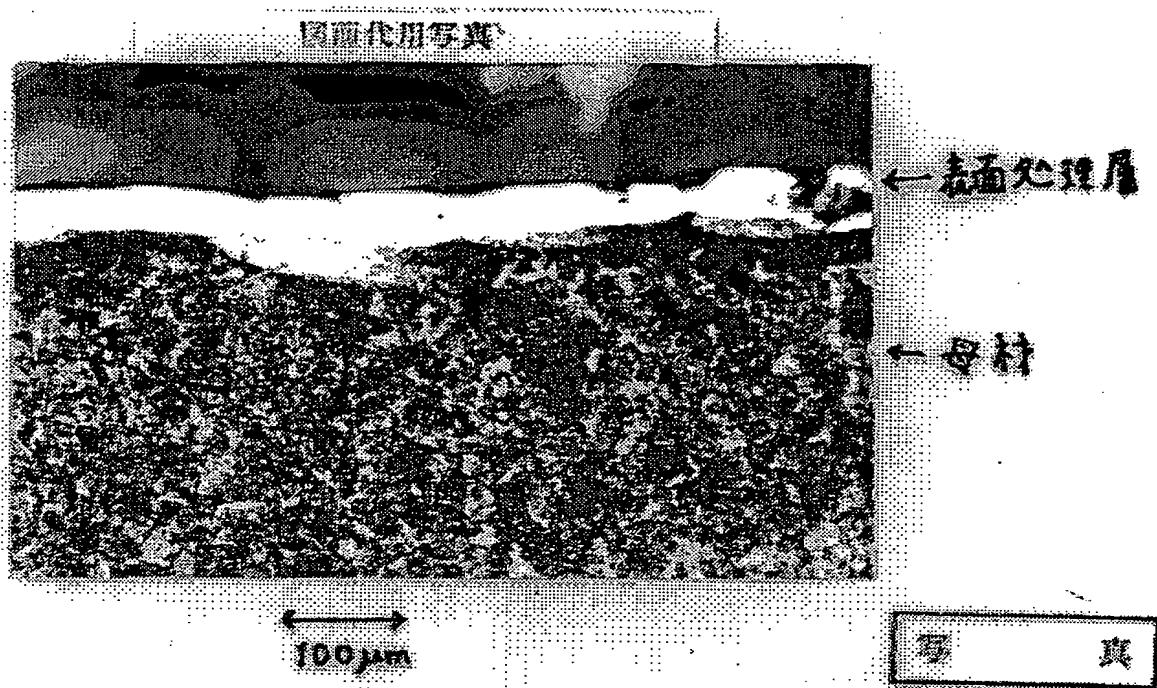
【図17】



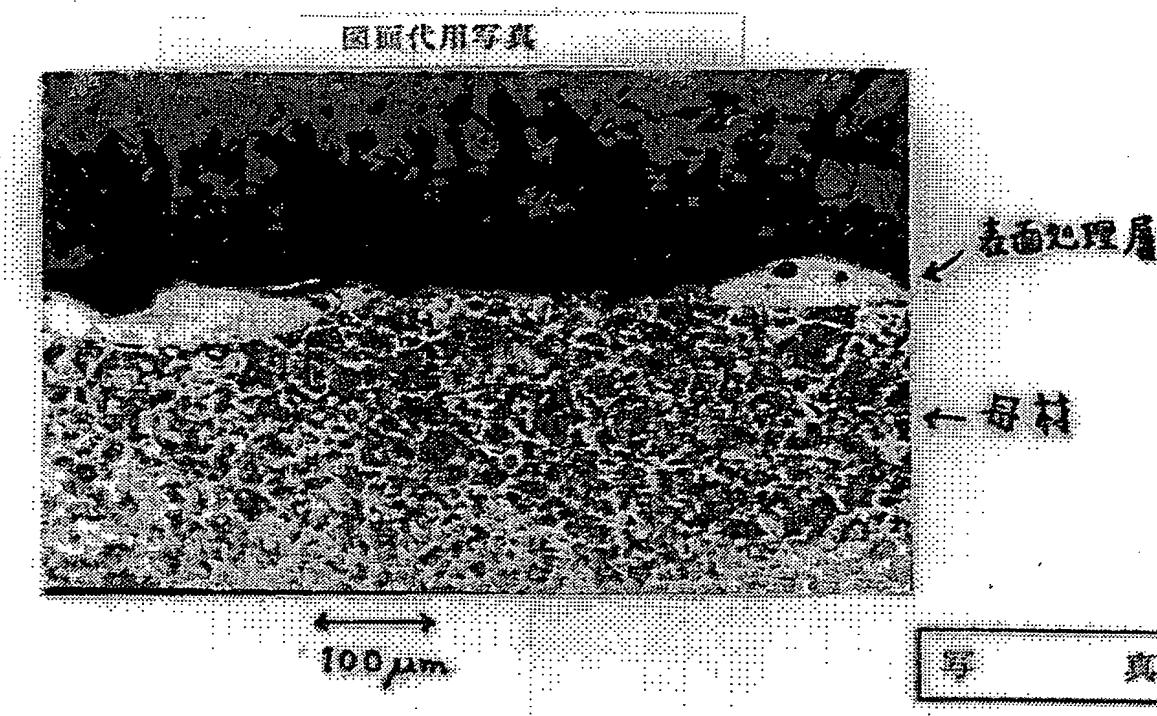
【図19】



[図16]



[図18]



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ 識別記号
C 2 5 D 5/50

F I
C 2 5 D 5/50

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C23C 10/28, 12/02, 26/00
C25D 5/50
B22F 3/24
C21D 1/38

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.